

鉄系超伝導体 FeSe の硫黄置換における三次元圧力下電子相図

東京大学大学院新領域創成科学研究科 物質系専攻 松浦 康平、芝内 孝禎
物性研究所 物質設計評価施設 上床 美也

はじめに

鉄系超伝導体では、超伝導相の近傍において反強磁性相に加えて、 ab 面内異方性が生じた回転対称性の破れた電子状態(電子ネマティック相)が存在することが知られており、これらの揺らぎと超伝導の関係を明らかにすることが重要と考えられてきた[1]。この両者の秩序相は電子相図上でほぼ同じ領域で発現するため、個々の超伝導への影響を独立に評価することは困難であった。FeSe は鉄系超伝導体の中で最も簡単な結晶構造をしており、常圧では超伝導転移温度 $T_c = 9$ K であるが[2]、鉄系超伝導体で唯一、超伝導相の近傍で反強磁性相を伴わない電子ネマティック相が発現する[3]。そのため、電子ネマティック揺らぎ単独の超伝導に対する影響を研究するのに適した物質であると考えられた。

Se サイトの一部を等電荷元素である S で置換することにより、 T_c に大きな変化は見られないものの、非磁性の電子ネマティック転移温度 T_N は絶対零度まで抑制され、ネマティック量子臨界点の存在が報告されている[4]。一方で、物理的な加圧によって、S 置換系と同様に T_N は抑制されるが、ネマティック相が完全に消失する前に磁性相が誘起される。この圧力誘起の磁性相はドーム状の形状をしていて、高圧の領域で抑制されて、 $T_c = 38$ K に達する高温超伝導相が実現する[5]。このように、化学的圧力に相当する S 置換と、物理的な加圧では、非常に異なる電子相図を示すため、両者を独立変数として複合的に用いた場合、FeSe 系の基底状態がどのように変化するかを調べるのが重要と考えた。そこで、我々は蒸気輸送法で作製した FeSe の S 置換系 $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ の純良単結晶試料を用いた 10 GPa 級の高圧下輸送現象特性の測定を行い、FeSe の温度-圧力-S 置換量の三次元電子相図を確立した[6]。その結果、FeSe の圧力下電子相図の低圧領域では一部重なっていた電子ネマティック相と圧力誘起磁性相が S 置換量を増やすことで分離するような振る舞いを示した。さらに両秩序が消失した間の領域で、磁性相の近傍において新たな高温超伝導が観測された。以上の結果は、FeSe の三次元相図では圧力誘起磁性相が高温超伝導相と密接に関係することを示唆している。

実験結果

$\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($x=0.04, 0.08, 0.12, 0.17$) のすべての組成の試料は蒸気輸送法で合成した純良単結晶試料である。圧力下電気抵抗率測定は、定荷重型キュービックアンビル高圧装置を用いて系統的に行った。FeSe の圧力下電子相図の研究[5]と同様に、電気抵抗率の温度依存性に見られる異常から、電子ネマティック転移に相当する正方晶-直方晶構造相転移温度 T_N 、超伝導転移温度 T_c 、磁気相転移温度 T_m を決定し、それらの圧力依存性を調べた。その結果から図 1 に示す温度-圧力-S 置換の三次元電子相図を完成させた。S 置換とともに、電子ネマティック相は低圧側に抑制されるのに対し、磁性相は逆に高圧側にシフトしながら、観測される圧力領域が狭くなる変化を示した。磁性相の高圧側の高温超伝導は S 置換系においても磁性相近傍に発現しているが、低圧領域に着目すると、FeSe では一部重なっていた電子ネマティック相と磁性相が S 置換により分離しており、さらに分離した領域の磁性相の側に新たに高温超伝導が発現していることがわかる。

電子ネマティック相と磁性相の分離を検証するべく、大型放射光施設 SPring-8 でダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧下における X 線回折実験を $x = 0.08$ の組成で行った。これまでに FeSe の圧力下における X 線回折実験により、圧力誘起磁性相は正方晶-直方晶構造相転移を伴っていることが報告されている[7]。この結果を考慮し、3 GPa と 4.9 GPa で(331)のブラックピークの温度依存性を測定した。その結果を図 2b、2c にそれぞれ示す。4.9 GPa では、電気抵抗測定で磁気転移による異常が観測された温度に近い領域で正方晶-直方晶構造相転移によるブラックピークの分離が観測された(図 2c)。一方で、電気抵抗測定で新たな高温超伝導が観測された 3 GPa では、そのような分離は見られず、最低温まで正方晶状態であることが明らかとなった(図 2b)。S 置換を施すことで、電子ネマティック相と磁性相が完全に分離し、正方晶の基底状態が実現することが明らかになった。

これらの結果から、FeSe では、S 置換と物理的な加圧を複合的に用いることで、電子相図上で電子ネマティック相と磁性相を独立に制御でき、さらに電子ネマティック相と磁性相の超伝導に及ぼす影響の違いを明らかにできた。この系においては、高い T_c が必ず磁性相の近傍であらわれていることから、非磁性の電子ネマティック揺らぎではなく、圧力誘起の磁性揺らぎが高温超伝導と密接に関連していると考えられる。

今後の展開

本研究で得られた三次元電子相図から S 置換量を増やすと磁性相が発現する領域が縮小することがわかる。さらに S 置換量を増やした組成の電子相図を調べることにより、磁性相を消失させた状態を実現し、その状況下における高温超伝導の変化を観測できると考えられる。特に、完全に磁性相を抑制した時にどの程度の T_c が得られるかは非常に興味深い課題である。

謝辞

本研究は、東京大学の水上雄太、新井佑基、杉村優一、細井優、石田浩佑、向笠清隆、東京大学物性研の矢島健、廣井善二、量子科学技術研究開発機構の前島尚樹、町田晃彦、綿貫徹、日本原子力研究開発機構の福田竜生、京都大学の笠原成、松田祐司、IOP の J.-G. Cheng、香港中文大学の K. Y. Yip、Y. C. Chan、Q. Niu、S. K. Goh、各氏をはじめとした多くの方々との共同研究によるものである。なお、本研究は日本学術振興会科学研究費の支援の下に行われた。

REFERENCES

- [1] R. M. Fernandes, A. V. Chubukov and J. Schmalian, *Nature Physics* **10**, 97 (2014).
- [2] F.-C. Hsu, J.-Y. Luo, K.-W. Yeh, T.-K. Chen, T.-W. Huang, P. M. Wu, Y.-C. Lee, Y.-L. Huang, Y.-Y. Chu, D.-C. Yan, and M.-K. Wu, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **105**, 14262 (2008).
- [3] A. E. Böhmer, F. Hardy, F. Eilers, D. Ernst, P. Adelman, P. Schweiss, T. Wolf, and C. Meingast, *Phys. Rev. B* **87**, 180505(R) (2013).
- [4] S. Hosoi, K. Matsuura, K. Ishida, H. Wang, Y. Mizukami, T. Watashige, S. Kasahara, Y. Matsuda,

and T. Shibauchi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **113**, 8139 (2016).

- [5] J. P. Sun, K. Matsuura, G. Z. Ye, Y. Mizukami, M. Shimozawa, K. Matsubayashi, M. Yamashita, T. Watashige, S. Kasahara, Y. Matsuda, J.-Q. Yan, B. C. Sales, Y. Uwatoko, J.-G. Cheng, and T. Shibauchi, *Nat. Commun.* **7**, 12146 (2016).
- [6] K. Matsuura, Y. Mizukami, Y. Arai, Y. Sugimura, N. Maejima, A. Machida, T. Watanuki, T. Fukuda, T. Yajima, Z. Hiroi, K. Y. Yip, Y. C. Chan, Q. Niu, S. Hosoi, K. Ishida, K. Mukasa, S. Kasahara, J.-G. Cheng, S. K. Goh, Y. Matsuda, Y. Uwatoko, and T. Shibauchi, *Nat. Commun.* **8**, 1143 (2017).
- [7] K. Kothapalli, A. E. Böhmer, W. T. Jayasekara, B. G. Ueland, P. Das, A. Sapkota, V. Taufour, Y. Xiao, E. Alp, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, A. Kreyssig & A. I. Goldman, *Nat. Commun.* **7**, 12728 (2016).

